

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Seiji NONAKA et al.

Serial No. 09/679,308

Filed October 6, 2000

ELECTRODE METAL MATERIAL, CAPACITOR AND BATTERY FORMED OF THE MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE MATERIAL AND THE CAPACITOR AND BATTERY Docket No. 2000_1402

Group Art Unit 2831

Examiner E. Thomas

RECEIVED THE ROOM

Confirmation No. 9619

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. P 10-011077, filed January 23, 1998, Japanese Patent Application No. P 10-011078, filed January 23, 1998, Japanese Patent Application No. P 11-286520, filed October 7, 1999, and Japanese Patent Application No. P 2000-113776, filed April 14, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of Japanese Patent Application Nos. P 10-011077 and P 10-011078 are of record in the now abandoned parent application, Serial No. 09/381,680.

Certified copies of Japanese Patent Application Nos. P 11-286520 and P 2000-113776 are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Seiji NONAKA et al.

Michael R. Davis

Registration No. 25,134

Attorney for Applicants

MRD/aeh Washington, D.C. 20006-1021 Telephone (202) 721-8200 Facsimile (202) 721-8250 January 4, 2002

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT ACCOUNT NO. 23-0975

日

PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT COMMENT いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the pagenexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月毘 Date of Application JAN 0 4 2002

99年10月

Application Number:

平成11年特許願第286520号

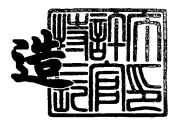
出 願 人 Applicant (s):

松下電器産業株式会社

2000年10月 6日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

2022010238

【提出日】

平成11年10月 7日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 4/00

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

野中 誠治

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

嶋田 幹也

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

小島 環生

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

田端 宗弘

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

棚橋 正和

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社



【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極とこれらに接触する非水系電解液とから成る電池において、正極が、正極担持体を含み、該正極担持体が、弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有弁金属材料であることを特徴とする電池。

【請求項2】 正極、負極とこれらに接触する非水系電解液とから成る電池において、正極が、正極担持体を含み、該正極担持体が、弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有弁金属材料と基材金属プレートとのクラッド材であることを特徴とする電池

【請求項3】 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項4】 カーボン粒子が、グラファイト、カーボンブラック、活性炭等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項5】 前記カーボン粒子が、0.01~50μmの粒径を有することを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項6】 前記カーボン粒子が、粒状、顆粒状、繊維状のうちの1つの形状を有することを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項7】 弁金属材料の金属性表面に自然酸化皮膜以上の不動態皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項8】 弁金属材料の金属性表面に3V以上の耐電圧を有する不動態皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項9】 前記弁金属材料がネット状メタルあるいはパンチングメタル等 活物質を固定しやすい形状であることを特徴とする請求項1または2記載の電池 【請求項10】 基材金属がニッケル、ステンレス鋼である請求項2に記載の 電池。

【請求項11】 弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有金属材料である正極担持体上に形成された正極と負極担持体上に形成された負極からなる一対の電極と、両電極を分離するセパレータと、電解液とからなる電池の製造方法であって、該方法が、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒子を少なくとも表面内に含み且つ表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、カーボン含有金属材料の表面に正極活物質を含むペーストを適用する過程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項12】 弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有金属材料が基材金属プレートにクラッドされている正極担持体上に形成された正極と負極担持体上に形成された負極からなる一対の電極と、両電極を分離するセパレータと、電解液とからなる電池の製造方法であって、該方法が、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒子を少なくとも表面内に含み且つ表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、カーボン含有金属材料を基板金属にクラッドする過程と、カーボン含有金属材料の表面に正極活物質を含むペーストを適用する過程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項13】 弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有金属材料が基材金属プレートにクラッドされている正極担持体上に形成された正極と負極担持体上に形成された負極からなる一対の電極と、両電極を分離するセパレータと、電解液とからなる電池の製造方法であって、該方法が、弁金属材料を基板金属にクラッドする過程と、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒子を少なくとも表面内に含み且つ表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、カーボン含有金属材料の表面に正極活物質を含むペーストを適用する過程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項14】 方法がカーボン粒子露出過程の後に、さらに、カーボン含有金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含む請求項12または13記載の電池の製造方法。

【請求項15】 前記不動態皮膜を形成する方法が陽極酸化法であることを特徴とする請求項12または13記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極担持体としてカーボン含有金属材料を用いる非水溶媒電池とその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子機器の発達に伴い、小型軽量かつエネルギー密度が高くサイクル特性の良好な電池の開発が盛んである。そこで、リチウムイオン二次電池を例にとり説明する。リチウムイオン二次電池は、例えば正極活物質としてLiCoO2、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてカルボキシメチルセルロースおよびポリフッ化ビニリデンを用い、アルミニウム箔の両面に塗布して正極とし、負極活物質としてグラファイト、結着剤としてカルボキシメチルセルロースとおよびスチレンブタジエンゴムを用い、Cu箔の両面に塗布して負極とし、電解質としてLiPF6をプロピレンカーボネートと1,2ージメトキシエタンの非水系混合溶媒に溶解して電解液とし、ポリプロピレン性多孔質フィルムをセパレータとして構成されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

従来のリチウムイオン二次電池では、正極を膜形成するアルミ箔には、取り扱い中に、自然酸化被膜が存在するため、これを利用して電極構造を構成すると、図4に模式的に示すが、薄い絶縁性の酸化皮膜4がアルミニウム箔1と正極2との界面に形成されていることが多かった。

[0004]

また、上記の非水系電解液は、わずかであるが、水分と酸素を含むもので、電池の使用中に、電極構造を構成するアルミニウム箔が電解液中の水分と反応して、アルミニウムの表面が酸化されていた。このため、アルミニウムを正極担持体に用いたリチウムイオン二次電池は、長期に使用すると、次第に等価直列抵抗(ESR)、即ち、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が大きくなり、特にハイレートでの容量が小さくなることがあった。

[0005]

本発明の目的は、以上の問題に鑑み、内部抵抗の小さく、容量低下の少ない電池を提供することを目的とする。

[0006]

本発明の別の目的は、内部抵抗の小さく、容量低下の少ない電池の製造方法を提供するものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明の正極担持体は、表面にカーボン粒子を含有した弁金属材料から形成され、正極を構成する。カーボン含有金属材料のカーボン粒子が、正極活物質と正極担持体との電気的接続を確保する。

[0008]

カーボン含有金属材料は、詳しくは、弁金属材料と、弁金属材料の表面内に固定され且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成る。本発明は、特に、カーボン粒子を弁金属材料の表面上に露出するように、わずかに、突出させ、接触すべき導電体との導電性と接着性を高める。

[0009]

【発明の実施の形態】

本発明の正極担持体の弁金属材料は、上述のように、弁金属材料の表面上にカーボン粒子を含有させたものであるが、弁金属には、表面の不動態を形成する金属から選ばれ、例えば、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウムなどの金属が利用できる。また、これらの元素を含んで弁作用を生じる合金、例えば、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、

クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれる。最も好ましいのは、アルミニウム、特に、高純度アルミニウムである。

[0010]

また、コイン型電池の正極ケースのように、高強度を必要とする場合、強度を確保する基材金属プレートに上記の薄い弁金属がクラッドされ、カーボン粒子がクラッド弁金属に含有されてもよい。このような基材金属には、耐食性の大きい金属又は合金、例えば、ニッケル、ステンレス鋼が利用できる。また、軽量化のためにはアルミニウム板にクラッドすることも可能である。

[0011]

他方のカーボン粒子は、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボン の粒子が利用される。カーボンブラックには、一例として、アセチレンブラック が利用できる。さらに、カーボン粒子は、活性炭の粒子でもよい。

[0012]

カーボン粒子は、0.01~50μmの粒径を有することが望ましく、特に、0.1~10μmの範囲がよい。カーボン粒子には、また、粒状、顆粒状、繊維状のうちの1つの形状を有することができる。繊維状カーボン粒子は、上記の0.1~50μmの粒径とは、繊維長を言うものとする。

[0013]

カーボン粒子の含有量は、弁金属材料の表面全体に占めるカーボンの面積占有率で、1~90%であるのが適当である。カーボンの占有率が1%未満では、十分に表面での接触抵抗を下げることは困難である。カーボンの占有率は高いほうが好ましいが、カーボンの占有率90%を超えると、圧入法で弁金属表面に圧入されたカーボン粒子を安定に担持するのが困難になる。好ましくは、カーボンの表面占有率は、5~60%、特に、10~40%の範囲がよい。

[0014]

前記弁金属材料は、粗い表面であるのが好ましい。特に、金属の表面よりわずかに、カーボン粒子が突出されているのが好ましい。カーボン粒子の突出は、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより得られる。多数のカーボン粒子の露

出は、電気二重層電極構成のための活性炭層の接触頻度を高めることができ、さらに、アンカー効果により活性炭層を強固に定着することができる。

[0015]

図1には、シート状の弁金属材料1の両面にほぼ粒状のカーボン粒子3が圧入 されたカーボン圧入金属材料を示している。この図は、カーボン粒子3は、金属 材料の表面に一部が埋め込まれ、残りが突出している例を模式的に示している。

[0016]

さらに、粗い表面は、カーボン含有金属材料の表面全体がブラストされた表面でもよい。ブラストは、弁金属材料の直接の粗面化と、カーボン粒子の露出を実現することができ、活性炭層を強固に定着し、接触抵抗を低下させる。

[0017]

カーボン含有金属材料は、その金属材料の表面(例えば、図3の金属性表面) に不動態皮膜4が形成されているのが好ましい。不動態は、電極としての使用中 に、電解液中の水分が存在しても、弁金属材料の表面の酸化ないし腐食を防止し 、カーボン粒子の存在による導電性には影響を与えることなく、電極の一層の安 定化を図ることができる。

[0018]

不動態は、その電池の使用電圧に耐える厚みがあればよい。

[0019]

リチウムイオン二次電池においては、捲回型のリチウムイオン二次電池が、図5に概要で示されている。正極5と負極7一対の電極は、セパレータ9を間に挟んで、捲回されて、非水系の電解液により含浸された状態で、ケース10内に密封されて、リチウムイオン二次電池を構成する。

[0020]

本発明による電極材料は、電極活物質、導電剤、結着剤で構成される。電極活物質はH+、Li+、Na+、K+が挿入または放出できる化合物であればよい。なかでも、遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナイド、炭素材料を用いることができ、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナイド、炭素材料が好ましい。遷移金属はCo、Ni、Fe、VまたはMnから選ばれる1種または2

種以上が好ましい。

[0021]

導電剤は構成された電池において、化学変化を起こさない電子導電性材料であればよい。通常、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等を1種または2種以上用いられる。

[0022]

結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上用いる。例えば、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピドリロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキサイドを挙げることができる。

[0023]

電解液には、水を含まない有機溶剤と、このような溶剤に溶けて解離し得る塩が利用される。例えば、溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトロヒドロフラン、γーブチロラクトン、1,2ージメトキシエタン等が挙げられる。これらの溶媒は1種または2種以上の混合物で用いることができる。電解質としては、LiPF6、LiC1O4、LiBF4、LiCF3SO3等の塩が挙げられる。

[0024]

セパレータには、例えばポリプロピレン性多孔質フィルム、ガラス繊維の織布ないし不織布、マニラ紙とレーヨンの混抄紙など、絶縁性で且つ通水性の薄い適当な材料が利用される。

[0025]

上記の構造により、図3に示すように、電池の正極2と正極担持体1との界面 に存在する薄い絶縁皮膜4が存在しても、正極担持体1から露出するカーボン粒 子3の表面には酸化被膜ができないので、カーボン粒子によりところどころでカ ーボン粒子3による電気的導通を保つことができる。その結果、電池の等価直列 抵抗(ESR)が小さくなり、容量低下が少なくなる。

[0026]

【実施例】

[実施例1]

弁金属として、厚さ50μm、フォアー9級の高純度アルミ箔を使用し、アルミ箔の表面に平均粒径2μmのアセチレンブラックを表面の単位面積当たり、アルミ箔に対する重量比で、30%の量で、均一に分散し、次いで、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に100kg/cmの線圧力を加えることによって、アルミ箔表面に多数のカーボン粒子が圧入されたカーボン埋込みアルミ箔が得られた。これを硝酸系のエッチング液で電解エッチングする事により表面にカーボンを露出させ、正極担持体とした。

[0027]

[実施例2]

実施例1で作製した担持体を、アジピン酸アンモニウム系の化成液で5Vの化成処理を行い正極担持体とした。

[0028]

[実施例3]

弁金属として10μm、フォアー9級の高純度アルミ箔を使用し、実施例1と 同様の方法でカーボン埋込みアルミ箔を得た後、10μmのステンレス基盤の両 面にクラッドした。これを硝酸系のエッチング液で電解エッチングする事により 表面にカーボンを露出させ、正極担持体とした。

[0029]

[実施例4]

実施例3で作製した担持体を、アジピン酸アンモニウム系の化成液で5Vの化成処理を行い正極担持体とした。

[0030]

[実施例5]

弁金属として10μm、フォアー9級の高純度アルミ箔を使用し、10μmの

ステンレス基盤の両面にクラッドした。その後、クラッドアルミ箔の表面に平均 粒径 2 μmのアセチレンブラックを表面の単位面積当たり、アルミ箔に対する重量比で、25%の量で、均一に分散し、次いで、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に100kg/cmの線圧力を加えることによって、アルミ箔表面に多数のカーボン粒子が圧入されたカーボン埋込みアルミ箔が得られた。これを硝酸系のエッチング液で電解エッチングする事により表面にカーボンを露出させ、正極担持体とした。

[0031]

「実施例6]

実施例5で作製した担持体を、アジピン酸アンモニウム系の化成液で5 Vの化成処理を行い正極担持体とした。

[0032]

これらの実施例1~6の正極担持体は、電池の組み立て提供された。正極活物質としてLiCoO290wt%、導電剤としてアセチレンブラック7wt%、結着剤としてカルボキシメチルセルロース1wt%とポリフッ化ビニリデン2wt%を用いてスラリーを調製し、正極担持体の両面に塗布し、風乾、加圧して0.30mm厚の正極を得た。

[0033]

負極活物質としてグラファイトを94wt%、結着剤としてカルボキシメチルセルロース2wt%とスチレンブタジエンゴム4wt%を用いてスラリーを調製し、負極担持体である10μmの銅箔の両面に塗布し、風乾、加圧して0.22mm厚の負極を得た。

[0034]

このようにして得られた正極と負極を用いて、図5に示した単3サイズの電池を組み立てた。正極5、負極7をセパレータを介して接触しないように、且つ、上下にでそれぞれの端部が出てそれぞれ束ねられるように捲回した。セパレータ9には電解液を含浸した20μmのポリプロピレン性多孔質フィルムを用いた。電解液はプロピレンカーボネートと1,2ージメトキシエタンの1:1の混合溶媒に電解質として1.2モルの六フッ化リン酸リチウムを溶解したものを用いた

。これらをステンレス容器に挿入し、束ねた負極端部8をケース下部に接続し、 束ねた正極端部6を絶縁ガスケット11を介してケース10と接触しないように 、上部正極端子13に接続し、かしめ封口を行い、公称容量1800mAhの電池 を作製した。

[0035]

[比較例]

比較例として、カーボン粒子を含有しな厚さ20μm、フォアー9級の高純度 アルミニウム箔を正極担持体として用い、実施例と同様に電池を組み立てた。

[0036]

これら実施例及び比較例の電池について、25℃の恒温槽中、100mAの一定電流で4.3 Vから3.0 Vまでの電圧範囲の充放電サイクル試験を行い、500サイクル後の0.2 C容量と2 C容量を測定しその容量維持率を表1に示した。

[0037]

【表1】

	0.2C 容量維持率(%)	2C 容量維持率(%)
実施例1	90	58
実施例2	95	63
実施例3	88	55
実施例4	94	61
実施例5	85	53
実施例6	92	60
比較例	48	12

[0038]

表1から明らかなように、実施例の電池は、サイクル試験において比較例の電池よりその容量維持率が高く、2Cのハイレート特性が良いことがわかる。これは、カーボンを加えた正極担持体を用いることにより、正極と正極担持体の界面

に高い導通を保つことが可能になるためである。また、サイクル試験において、 その界面に酸化皮膜が生成しても、カーボンによる導通が保たれるため、容量維 持率が高くなっている。さらに、正極担持体を酸化処理をして不動態化すること により、サイクル試験における特性の安定性が高くなることが見出される。

[0039]

【発明の効果】

本発明の電池は、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒子を少なくとも表面内に含むので、正極と正極担持体との電気的接続が確保され、安定した電極構造を 提供することができる。この電池は、長期の充放電でも劣化が少ない。

[0040]

また、正極担持体の該表面は不動態皮膜により被覆されておれば、特に、長期 安定的に大きな導電性が確保でき、特性も安定する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるカーボン粒子を弁金属シート表面に固着させたカーボン含有弁金 属材料を用いた正極を示す模式的断面図

【図2】

従来の正極を示す模式的断面図

【図3】

本発明によるカーボン粒子を弁金属シート表面に固着させたカーボン含有弁金 属材料を用いた正極のサイクル試験後を示す模式的断面図

【図4】

従来の正極のサイクル試験後を示す模式的断面図

【図5】

本発明および従来例による捲回型電池の模式的な部分断面図

【符号の説明】

- 1 弁金属材料
- 2 正極
- 3 カーボン粒子

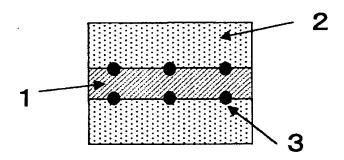
特平11-286520

- 4 酸化皮膜
- 5 正極
- 6 正極端部
- 7 負極
- 8 負極端部
- 9 セパレーター
- 10 ケース
- 11 絶縁ガスケット
- 12 安全弁
- 13 正極端子

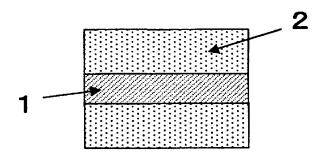
【書類名】

図面

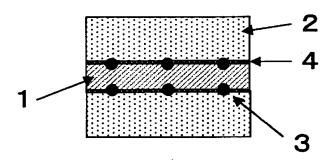
【図1】



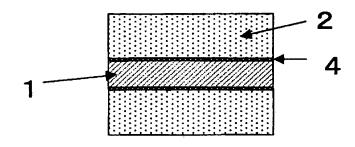
【図2】



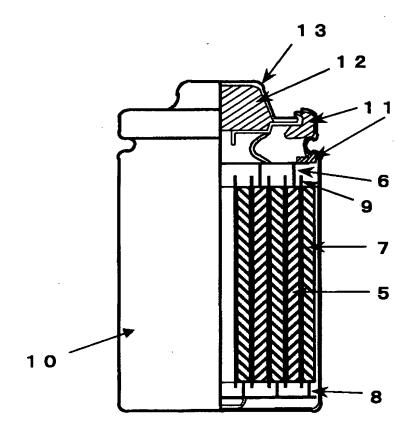
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池及びその製造方法に関するもので、カーボン粒子を表面に固定 した弁金属を正極担持体として用いることを特徴とし、ESRを改善した電池を 提供する。

【解決手段】 弁金属材料1の表面にカーボン粒子3を固定して正極担持体とし、正極2を担持する。正極担持体表面に不導体酸化皮膜が生成しても、固定されたカーボン粒子により正極担持体と正極間の電子伝導性が保持され、ESRの増加を抑制する。

【選択図】 図1